

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-252169

(43)Date of publication of application : 14.09.2000

(51)Int.Cl.

H01G 9/04

(21)Application number : 11-049799

(71)Applicant : HITACHI AIC INC

(22)Date of filing : 26.02.1999

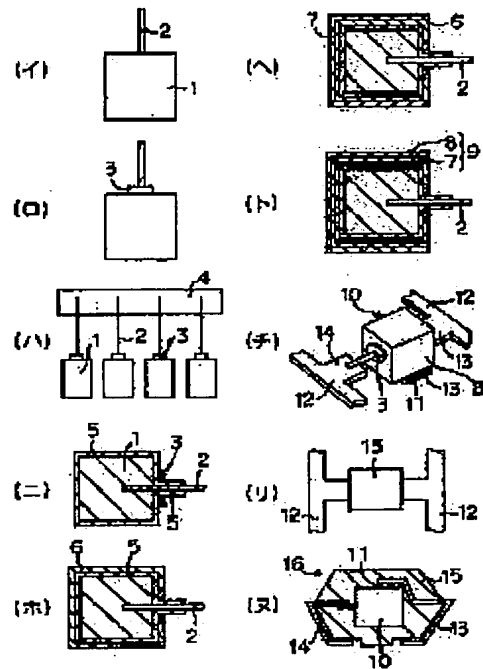
(72)Inventor : SUZUKI YOSHIHIRO  
INOUE TSUTOMU  
ARAYASHIKI TAKAYUKI  
IIDA KAZUYUKI

## (54) MANUFACTURE OF SOLID ELECTROLYTIC CAPACITOR

**(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To reduce defects by improving the leakage current characteristics and the like of a solid electrolytic capacitor.

**SOLUTION:** This method of manufacturing a solid electrolytic capacitor 16 comprises the steps of forming a molded body by molding a powder of a valve action metal, forming a sintered body 1 by sintering the molded body, and sequentially forming an anodic oxide film 5, a solid electrolytic layer 6, and a cathodic layer 9, and the method further comprises step of removing a naturally oxidized film of the valve action metal before forming the film 5, and a step of removing hydrogen which permeated into the molded body or the body 1 during the film removal step.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]



**【特許請求の範囲】**

**【請求項 1】** 弁作用金属の粉末を成型して成型体を形成し、次に焼結して焼結体を形成し、さらに陽極酸化皮膜、固体電解質層、陰極層を順次形成する固体電解コンデンサの製造方法において、前記陽極酸化皮膜を形成する前に、前記弁作用金属の自然酸化皮膜を除去する工程と、この工程の際に前記成型体又は前記焼結体に入り込んだ水素を除去する工程とを行なうことを特徴とする固体電解コンデンサの製造方法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

**【発明の属する技術分野】** 本発明は固体電解コンデンサの製造方法に関する。

**【0002】**

**【従来の技術】** タンタル固体電解コンデンサ等の固体電解コンデンサは、例えば、タンタルやアルミニウム等の弁作用金属の微粉末にバインダーを混合した粉末を用いて製造する。すなわち、この粉末を先ず、予じめ弁作用金属からなる陽極用リード線の一端を埋め込んで加圧成型して所望の形状の成型体を形成する。次に、この成型体を焼結して焼結体を形成する。この焼結体を陽極酸化処理して弁作用金属の表面に陽極酸化皮膜を形成する。陽極酸化皮膜を形成後、二酸化マンガンをポリピロールやポリアニリン等の導電性高分子等からなる固体電解質層を形成する。固体電解質層を形成後、カーボン層及び銀ペースト層等からなる陰極層を形成する。陰極層を形成後、陽極用リード線と陰極層とに各々陽極端子及び陰極端子を接続する。その後、外装を形成する工程等を行ない固体電解コンデンサを形成する。

**【0003】**

**【発明が解決しようとする課題】** ところで、陽極酸化処理する前の弁作用金属はその表面が空気中の酸素と反応することによって形成された自然酸化皮膜によって覆われている。このため、陽極酸化処理すると、自然酸化皮膜の表面に陽極酸化皮膜が積層される。そして固体電解コンデンサは、コンデンサとしての特性が主としてこの自然酸化皮膜と陽極酸化皮膜とによって決まるが、前者の皮膜が後者の皮膜に比べて非常に特性が劣るため、漏れ電流特性等を改善し難く、不良を低減し難い欠点がある。

**【0004】** 本発明は、以上の欠点を改良し、漏れ電流特性等を向上でき、不良を低減できる固体電解コンデンサの製造方法を提供することを課題とするものである。

**【0005】**

**【課題を解決するための手段】** 本発明は、上記の課題を解決するために、弁作用金属の粉末を成型して成型体を形成し、次に焼結して焼結体を形成し、さらに陽極酸化皮膜、固体電解質層、陰極層を順次形成する固体電解コンデンサの製造方法において、陽極酸化皮膜を形成する前に、弁作用金属の自然酸化皮膜を除去する工程と、こ

の工程の際に前記成型体または前記焼結体に入り込んだ水素を除去する工程とを行なうものである。

**【0006】** 本発明によれば、陽極酸化皮膜を形成する前に弁作用金属表面の自然酸化皮膜を除去して特性を劣化させる原因を除いているため、漏れ電流特性等の特性を向上でき、不良を低減できる。そしてこの自然酸化皮膜を除去処理する際に、水素が発生することがある。この水素は水素脆性を生じ、成型体や焼結体の機械的強度を低下させる。本発明は、この発生した水素を除去しているため水素脆性を防止でき、製造時において焼結体等に亀裂を生じる等の不良を防止でき、不良を低下できる。

**【0007】**

**【発明の実施の形態】** 以下、本発明の実施の形態を説明する。先ず、タンタルやアルミニウム、ニオブ等の弁作用金属の粉末に、アクリル系の樹脂等を有機溶剤で溶かしたバインダーを添加し、混合する。なお、粉末の粒径は単粒径で0.05～0.5μm程度の範囲が好ましい。混合した後、加熱して有機溶剤を揮発して除去する。次に、この弁作用金属の粉末を、円筒形や角形等の形状にプレス等で圧縮成型する。この際、タンタル等の弁作用金属からなる陽極用リード線の一端を粉末中に埋め込み、他端を引き出した構造にする。

**【0008】** 圧縮成型後に、焼結処理又は自然酸化皮膜を除去する処理を行う。焼結処理は、真空中等の雰囲気中で高温で焼成することによって行い、図1 (イ) に示す通りの焼結体1を形成する。

**【0009】** また、自然酸化皮膜を除去する処理は、次の通りに行う。例えば第1の方法は、圧縮成型によって形成した成型体または焼結後の焼結体をフッ化アンモニウムの水溶液中に浸漬して液を含浸し、乾燥し、次に、硝酸や硫酸、リン酸等の電解質を溶解した溶液中に浸漬し、自然酸化皮膜のみをエッチングして除去する。なお、この第1の方法では、予じめフッ化アンモニウムが成型体や焼結体の孔中に充填され、その後に硝酸等が孔に入り込み、フッ化アンモニウムと接触することにより、その場所でのフッ化アンモニウムのエッチング作用が促進され、自然酸化皮膜が速やかに除去されるものと思われる。また、第2の方法は、成型体や焼結体を水素ガス中で200～1200℃程度の温度で1時間ほど加熱処理することにより自然酸化皮膜を水素と反応させてエッチングして除去する。そして第1の方法により処理すると水素が発生して成型体や焼結体に入り込む。また、第2の方法では水素ガスを使用しているため、この水素ガスが同様に焼結体等に入り込む。

**【0010】** この焼結体に入り込んだ水素を除去するため、焼結体等を真空下（例えば10<sup>-5</sup>Torr）で400℃から焼結温度（例えば1400℃）以下の温度で1時間ほど加熱処理する。この加熱処理により焼結体等から水素が蒸発して除去される。なお、成型体に対して

この処理を行う場合には、加熱温度を焼結温度に等しくすることにより、水素を除去できるとともに、成型体を焼結できるため、別に焼結処理を行う必要がなく、製造効率を向上できる。

【0011】焼結体1を形成後、図1（ロ）に示す通り、陽極用リード線2の根本に、テフロンやシリコンゴム、シリコン樹脂等からなる円板状等の絶縁板3を配置する。そして、図1（ハ）に示す通り、この焼結体1を複数個、陽極用リード線2の箇所ステンレス製等の細長い金属板4に溶接する。次に、この状態で、焼結体1を硝酸やリン酸、硫酸、カルボン酸等の電解質を溶解した化成液中に浸漬し、電圧を印加して陽極酸化処理し、図1（ニ）に示す通り厚さ200Å～3000Å程度の陽極酸化皮膜5を形成する。

【0012】陽極酸化皮膜5を形成後、図1（ホ）に示す通り、二酸化マンガンをT C N Q塩、有機導電性高分子からなる固体電解質層6を形成する。この固体電解質層6を形成するには、陽極用リード線2の引き出し面側を上にして焼結体1を硝酸マンガ溶液中に、液面が陽極用リード線2の引き出し面側のわずかに上であって絶縁板3の高さを越えない程度に浸漬する。これにより、液を焼結体1に付着して含浸する。含浸後、溶液の種類に応じた処理を行い、固体電解質層6を形成する。すなわち、溶液が硝酸マンガ溶液中であれば、焼結体1を硝酸マンガ溶液中に浸漬して液を含浸した後、加熱分解し、さらに再化成処理する。そして硝酸マンガ溶液の濃度を順次高くして、これらの含浸、脱水、加熱分解及び再化成処理の工程を繰り返し行い、所定の厚さの二酸化マンガからなる固体電解質層6を形成する。また、有機導電性高分子からなる固体電解質層6を形成するには、例えば、アニリンやピロール、チオフェン等のモノマーとスルホイソフタル酸やスルホサリチル酸等のドーパントのイオンとを含む溶液中に焼結体を浸漬する。次に、酸化剤の溶液中に焼結体1を浸漬して化学重合反応させて、有機導電性高分子からなる固体電解質層6を形成する。

【0013】固体電解質層6を形成後、図1（ヘ）に示す通り、その表面にカーボンペーストを塗布してカーボン層7を形成する。また、カーボン層7の表面には、図1（ト）に示す通り、銀ペーストを塗布して銀層8を設け、両者を合せて陰極層9とし、コンデンサ素子10を形成する。

【0014】コンデンサ素子10を形成後、陽極用リード線2側を正とし、陰極層9側を負にして正方向にコンデンサ素子10を電圧を印加する。この際、周囲温度は室温200℃程度、特に120～150℃程度の範囲が好ましく、漏れ電流をより低下できる。また、電圧の印加時間は、数10分～数時間、好ましくは1時間程度がよい。

【0015】コンデンサ素子10に電圧を印加後、陽極

用リード線2を切断してコンデンサ素子10を金属板4から分離する。そして図1（チ）に示す通り、銀層8に銀ペースト11によりリードフレーム12の陰極端子13を接続するとともに、陽極用リード線2にリードフレーム12の陽極端子14を溶接等する。

【0016】次に、図1（リ）に示す通り、樹脂モールド法や樹脂ディップ法等により外装15を形成し、コンデンサ素子10を絶縁樹脂で被覆する。

【0017】外装15を形成後、図1（ヌ）に示す通り、リードフレーム12を切断し、陰極端子13と陽極端子14とを外装15の表面に沿って折り曲げて、固体電解コンデンサ16を形成する。

【0018】

【実施例】次に、本発明の実施例について説明する。

実施例1：まず、室温で50000CV値のタンタル微粉末1gあたりに、アクリル樹脂をトルエンで溶かしたバインダー50mlを加え、バインダーを添加したタンタル微粉末を調製する。そしてこのタンタル微粉末を角形（2.31mm×2.12mm×1.25mm）にプレス圧縮成型する。この際、タンタル製の陽極用リード線の一端を微粉末中に埋め込み、他端を引き出した構造にする。圧縮成型後10<sup>-5</sup>Torrの真空雰囲気中で、1400℃の温度で焼結し、重量32.4mgの焼結体を形成する。そしてこの焼結体をフッ化アンモニウム10重量%の水溶液中に浸漬し、液を含浸し、乾燥する。乾燥後、焼結体を硝酸溶液（30体積%）中に浸漬して、タンタル表面の自然酸化皮膜をエッチング除去する。次に、10<sup>-5</sup>Torrの真空雰囲気中で、800℃の温度で1時間加熱して、自然酸化皮膜を除去する際に発生する水素を除去し、水素脆性を防止する。次に、焼結体を硝酸溶液中に浸漬し、化成電圧36Vで陽極酸化処理して陽極酸化皮膜を形成する。陽極酸化皮膜を形成後、二酸化マンガからなる固体電解質層を形成する。固体電解質層を形成後、カーボンペースト及び銀ペーストを順次塗布してカーボン層及び銀層を形成し、合せて陰極層とする。陰極層を形成後、リードフレームの陰極端子の部分に銀ペーストにより銀層に接続するとともに、リードフレームの陽極端子の部分に陽極用リード線に溶接する。次に、トランスファーモールド法によりコンデンサ素子を絶縁樹脂で被覆し、外装を形成する。外装を形成後、リードフレームを所定の位置で切断し、エージング処理し、陰極端子及び陽極端子をフォーミングして、定格10V、47μFのタンタル固体電解コンデンサを作る。

【0019】実施例2～実施例6：実施例1において、自然酸化皮膜を除去するために、焼結体を水素ガス雰囲気中において450℃の温度で1時間加熱処理し、次に、水素を除去するために、10<sup>-5</sup>Torrの真空雰囲気中において各々400℃、600℃、1000℃、1200℃及び1400℃の温度で加熱処理する以外は、同一の条件で製造するものとする。

【0020】実施例7～実施例12：実施例1において、自然酸化皮膜を除去するために、焼結体を水素ガス雰囲気中において各々200℃、400℃、600℃、800℃、1000℃、1200℃の温度で加熱処理し、次に、水素を除去するために、 $10^{-5}$ Torrの真空雰囲気中において800℃の温度で1時間加熱処理する以外は、同一の条件で製造するものとする。

【0021】実施例13：実施例1において、タンタル微粉末を圧縮成型後に、成型体を水素ガス雰囲気中で450℃の温度で1時間加熱処理して自然酸化皮膜を除去し、次に、 $10^{-5}$ Torrの真空雰囲気中において1400℃の温度で加熱処理して水素を除去するとともに焼結し、その後、陽極酸化皮膜を形成する以外は、同一の条件で製造するものとする。

【0022】実施例14：実施例13において、成型体をフッ化アンモニウム10重量%の水溶液中に浸漬し、液を含浸し、乾燥した後、硝酸溶液（30体積%）中に浸漬して自然酸化皮膜を除去し、次に、 $10^{-5}$ Torrの真空雰囲気中において1400℃の温度で加熱処理して水素を除去するとともに焼結し、その後、陽極酸化皮膜を形成する以外は同一の条件で製造するものとする。

【0023】次に、上記の実施例の方法により製造した

タンタル固体電解コンデンサと、従来例及び比較例のタンタル固体電解コンデンサにつき、漏れ電流の不良率を測定し、製造条件とともに表1に示した。

【0024】なお、従来例は、実施例1において、焼結後の自然酸化皮膜を除去する処理及び水素を除去する処理を省略する以外は、同一の条件で製造するものとする。

【0025】また、比較例は、実施例1において、自然酸化皮膜を除去した後の水素を除去する処理を省略する以外は、同一の条件で製造するものとする。

【0026】そして、漏れ電流は、試料に1kΩの抵抗を直列に接続し、温度25℃の雰囲気中において試料と抵抗間に直流電圧10Vを印加し、3分経過後の電流値とする。そして一般的に用いている製品定格基準値0.01cV ( $\mu\text{A}/\mu\text{F}\cdot\text{V}$ ) に0.25を掛けた値、すなわち、 $0.25 \times 0.01\text{CV}$  ( $\mu\text{A}/\mu\text{F}\cdot\text{V}$ ) を基準値とし、漏れ電流がこの値よりも小さい場合を良、等しいか大きい場合を不良とする。さらに、試料数を各々10000個とし、不良数を試料約10000で除去して不良率(%)を求める。

【0027】

【表1】

種 類	水素ガス中での加熱温度 (℃) (自然酸化皮膜の除去処理)	10 <sup>-5</sup> Torr 真空中に おける加熱温度(℃) (水素の除去処理)	漏れ電流 不良率 (%)
実施例 1	—	800	1.1
実施例 2	450	400	1.15
実施例 3	450	600	1.06
実施例 4	450	1000	1.21
実施例 5	450	1200	1.11
実施例 6	450	1400	1.33
実施例 7	200	800	1.12
実施例 8	400	800	1.25
実施例 9	800	800	1.15
実施例 10	800	800	1.35
実施例 11	1000	800	1.16
実施例 12	1200	800	1.27
実施例 13	450	1400	1.1
実施例 14	—	1400	1.2
従来例	—	—	2.5
比較例	—	—	—

【0028】この表 1 から明らかな通り、不良率は、実施例 1～実施例 14 が 1.06～1.35% として従来例が 2.5% となり、前者の方が後者に比較して約 42%～54% に低下している。なお、比較例は陽極用リード線の強度が低く、脆いため金属板に溶接できず、コンデンサを製造できなかった。

【0029】

【発明の効果】本発明の製造方法によれば、陽極酸化皮膜を形成する前に弁作用金属の表面の自然酸化皮膜を除去するとともに、その際に発生する水素を除去して水素

脆性を防止しているため、機械的強度が低下することなく、漏れ電流特性等の特性を向上でき、不良を低減できる固体電解コンデンサが得られる。

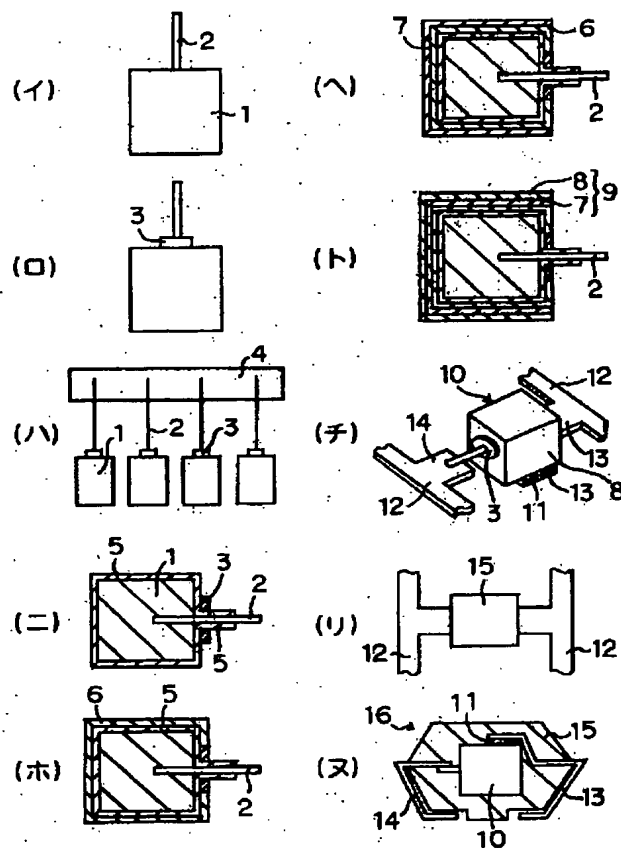
【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の実施の形態の工程図を示す。

【符号の説明】

1…焼結体、5…陽極酸化皮膜、6…固体電解質層、7…カーボン層、8…銀層、9…陰極層、16…固体電解コンデンサ。

【図1】



フロントページの続き

(72) 発明者 飯田 和幸

福島県田村郡三春町大字熊耳字大平16番地

日立エーアイシー株式会社三春工場内